

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11292537 A**

(43) Date of publication of application: **26.10.99**

(51) Int. Cl

C01G 23/047

B01J 13/00

B01J 21/06

B01J 35/02

(21) Application number: **10116224**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(22) Date of filing: **10.04.98**

(72) Inventor: **OKABE KAZUMI**

(54) **PREPARATION OF TRANSPARENT TiO₂ SOL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a transparent TiO₂ sol that can be used while reflecting the color of a substrate on which the sol is applied when the substrate is a colored one.

SOLUTION: An organotitanium compd. is allowed to react with an org. ammonium compd. in a molar ratio of the org. ammonium compd. to the organotitanium compd. in

the range of 0.25-0.45 in the presence of water to hydrolyze the organotitanium compd. and the resultant product is heated at 80-100°C to prepare the objective transparent TiO₂ sol. In other way, an organotitanium compd. is allowed to react with an org. ammonium compd. in a molar ratio of the org. ammonium compd. to the organotitanium compd. in the range of 0.46-1.00 in the presence of water to hydrolyze the organotitanium compd to prepare the objective transparent TiO₂ sol.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292537

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C01G 23/047		C01G 23/047	
B01J 13/00		B01J 13/00	C
21/06		21/06	M
35/02		35/02	J

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-116224	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成10年(1998) 4 月10日	(72) 発明者	岡 部 参 省 京都府長岡京市天神 2 丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(74) 代理人	弁理士 岡田 全啓

(54) 【発明の名称】 T i O ₂ 透明ゾルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能なT i O₂ 透明ゾルの製造方法を提供する。

【解決手段】 有機アンモニウム化合物／有機チタン化合物のモル比が0. 25～0. 45の範囲で有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解した後、80～100℃の温度で加熱処理してT i O₂ 透明ゾルを製造する。また、有機アンモニウム化合物／有機チタン化合物のモル比が0. 46～1. 00の範囲で有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解してT i O₂ 透明ゾルを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機アンモニウム化合物／有機チタン化合物のモル比が0.25～0.45の範囲で有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解した後、80～100℃の温度で加熱処理してTiO₂透明ゾルを製造する、TiO₂透明ゾルの製造方法。

【請求項2】 有機アンモニウム化合物／有機チタン化合物のモル比が0.46～1.00の範囲で有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解してTiO₂透明ゾルを製造する、TiO₂透明ゾルの製造方法。

【請求項3】 水溶性の無機チタン化合物と塩基性化合物を水の存在下で反応させてTi(OH)₄を生成した後、有機アンモニウム化合物／Ti(OH)₄のモル比が0.50～1.00の範囲で有機アンモニウム化合物を加えて80～100℃の温度で加熱処理してTiO₂透明ゾルを製造する、TiO₂透明ゾルの製造方法。

【請求項4】 前記塩基性化合物として、NaOH、LiOH、NH₄OHまたはKOHが用いられる、請求項3に記載のTiO₂透明ゾルの製造方法。

【請求項5】 光化学反応用のTiO₂透明ゾルを製造する、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のTiO₂透明ゾルの製造方法。

【請求項6】 前記有機チタン化合物として、(—Ti—O—Al—O—Ti—)の化学結合を有する複合アルコキシドが用いられ、アルミニウムをTiO₂結晶のチタン席に置換型固溶させたTiO₂透明ゾルであって、アルミニウムのチタン席を占める席占有率が0.01%～0.5%である光化学反応用のTiO₂透明ゾルを製造する、請求項1または請求項2に記載のTiO₂透明ゾルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はTiO₂透明ゾルの製造方法に関し、特にたとえば、光触媒、光合成などの光化学反応を効率よく生じさせるための光化学反応用のTiO₂透明ゾルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】代表的な光触媒用のTiO₂ゾルの製造方法としては、次の方法が挙げられる。

(1) Ti⁴⁺をOH⁻と反応させて得られるTi(OH)₄を500～800℃で焙焼して、TiO₂の微細な粉体を得る。あるいは、Ti⁴⁺およびAl³⁺の混合溶液をOH⁻と反応させて得られるTi(OH)₄およびAl(OH)₃の混合沈澱を500～800℃で焙焼して、Al₂O₃をドープしたTiO₂の微細な粉体を得る。そして、得られたTiO₂の微細な粉体をHN O₃、HCl、CH₃COOHなどでpHを3程度にした水溶液に強制的に分散させて調製を行い、TiO₂ゾ

ルを得る。

(2) 上述の(1)の方法と同様にして得られたTiO₂の微細な粉体をNH₄OH、NaOHなどでpHを9程度にした水溶液に強制的に分散させて調製を行い、TiO₂ゾルを得る。

(3) 上述の(1)の方法と同様にして得られたTiO₂の微細な粉体を高分子系分散剤を用いて強制的に溶液中に分散させて、TiO₂ゾルを得る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来の技術で得られるTiO₂ゾルの色は乳白色で不透明なものである。乳白色で不透明であるということは、分散しているTiO₂粒子は光の波長よりも大きくなっていて入射光線を遮るためである。すなわち、従来の方法では、赤色の波長である700nmよりも大きな粒子径までにしかな分散されていないことを示している。したがって、これらの方法で得られるTiO₂ゾルを下地が着色された基板に塗布した場合、下地の色を隠してしまい不都合が生じてしまう。よって、光触媒用のTiO₂ゾルを塗布する基板の下地が着色物である場合においては、従来の方法で得られたTiO₂ゾルは使用不可能であるという致命的な問題点が起こっている。すなわち、基板の下地が着色物であっても使用可能な光触媒用のTiO₂ゾルとしては、完全に無色透明であることが必要である。しかしながら、従来の方法では分散されたTiO₂粉体の粒子径は700nmが限度であるので、完全に無色透明なTiO₂ゾルを調製することが不可能であることを示している。さらに、従来の方法においてAl₂O₃をドープしたTiO₂の微細な粉体を用いる方法では、アルミニウム化合物が均一かつ十分にTiO₂結晶のチタン席に置換固溶せず、添加効果が示現しない問題点がある。

【0004】それゆえに、この発明の主たる目的は、下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能なTiO₂透明ゾルの製造方法を提供することである。この発明の他の目的は、下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能で、かつ、アルミニウム化合物が均一かつ十分にTiO₂結晶のチタン席に置換固溶したTiO₂透明ゾルの製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明にかかるTiO₂透明ゾルの製造方法は、有機アンモニウム化合物／有機チタン化合物のモル比が0.25～0.45の範囲で有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解した後、80～100℃の温度で加熱処理してTiO₂透明ゾルを製造する、TiO₂透明ゾルの製造方法である。また、この発明にかかるTiO₂透明ゾルの製造方法は、有機アンモニウム化合物／有機チタン化合物のモル比が0.46～1.00の範囲で有機チタン化合物と有機アンモ

ニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解して TiO_2 透明ゾルを製造する、 $Ti(OH)_4$ 透明ゾルの製造方法である。さらに、この発明にかかる TiO_2 透明ゾルの製造方法は、水溶性の無機チタン化合物と塩基性化合物を水の存在下で反応させて $Ti(OH)_4$ を生成した後、有機アンモニウム化合物/ $Ti(OH)_4$ のモル比が 0.50~1.00 の範囲で有機アンモニウム化合物を加えて 80~100℃ の温度で加熱処理して TiO_2 透明ゾルを製造する、 TiO_2 透明ゾルの製造方法である。この場合、塩基性化合物として、たとえば、 $NaOH$ 、 $LiOH$ 、 NH_4OH または KOH が用いられる。また、この発明にかかる TiO_2 透明ゾルの製造方法では、たとえば、光化学反応用の TiO_2 透明ゾルを製造する。さらに、この発明にかかる TiO_2 透明ゾルの製造方法では、たとえば、有機チタン化合物として、 $(-Ti-O-Al-O-Ti-)$ の化学結合を有する複合アルコキシドが用いられ、アルミニウムを TiO_2 結晶のチタン席に置換型固溶させた TiO_2 透明ゾルであって、アルミニウムのチタン席を占める席占有率が 0.01%~0.5% である光化学反応用の TiO_2 透明ゾルを製造する。

【0006】超微細な TiO_2 結晶子を得るためには、重縮合反応を経ることなく加水分解反応のみを非常に速くかつ完全に進行させる必要がある。重縮合反応を経ることなく、この加水分解反応を非常に速くかつ完全に進行させるには、触媒が必要となってくる。この触媒の働きをするのが有機アンモニウム化合物である。生成した TiO_2 が微細であればあるほど凝集を起こす性質が強くなり、この凝集を防ぐために分散剤というものが必要となってくるが、有機アンモニウム化合物が R_4N^+ の形で解離してカチオンタイプの分散剤の働きをも示して凝集を防ぎ透明な TiO_2 ゾルを生成させることになる。加水分解反応触媒には、この発明に用いられる有機アンモニウム化合物ばかりでなく、酸類も往々として用いられる。しかしながら、加水分解反応触媒に酸類を用いるとゾル溶液の pH が低くなって、塗布する基板の下部が侵されるなどの不都合なことが起こる場合がある。また、酸類を用いた加水分解反応は、重縮合反応を伴うため反応が進行すると共にゾルの粘度が非常に高くなって行き、時間経過と共にゲルに進展して行きポットライフないし可使時間が非常に短いという欠点を有している。それに対して、この発明のように有機アンモニウム化合物を加水分解反応触媒として用いた場合は、重縮合反応が殆ど起こらず加水分解反応が優先的に起こるので、ゾル粘度の上昇が起こらず低粘度のまま存在しポットライフないし可使時間が非常に長いのが特徴である。したがって、加水分解反応触媒としては酸類は不適当であることは明白である。

【0007】有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0.25~0.45 では、有機チタン化合

物を加水分解した直後の色は、半透明（有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0.45 の場合）~乳白色（有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0.25 の場合）である。これは、加水分解反応触媒量が室温において加水分解反応を迅速かつ完全に進行させるための量よりも不足していることによるものである。そのため、この場合は、反応を促進させるために加熱処理（80~100℃）を行うことにより、反応を完結させ、完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得るようにしている。有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0.25 の場合は、完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得るための加熱処理時間が 4.5 時間必要であるのに対して、有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0.45 の場合は、完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得るための加熱処理時間は 20 分であった。この結果から見て判るように、加水分解反応触媒量が非常に重要であることが明らかである。有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0.25 未満になると加熱処理時間を長くしても完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得ることが不可能で、半透明な光触媒用の TiO_2 ゾルしか得られなかった。一方、有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0.46 以上になると、加水分解反応を室温でも完全に進行するに足るため完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得ることが可能となっている。以上の結果から考えて、加水分解反応触媒の必要量は、加熱処理を行って完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得ることが可能な場合も含めて、有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比で 0.25 以上あれば、完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得ることが可能であることが明白である。

【0008】 $Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$ の加水分解反応は、単に加水分解反応触媒を添加しただけでは室温条件で起こらず、80~100℃ の加温状態でないと起こらない。その加水分解反応は、 $Ti(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4ROH$ {R はアルキル基を示す。} よりも反応が起こり難いので、必然的に加水分解反応触媒も多く必要とする。そのため、有機アンモニウム化合物/ $Ti(OH)_4$ のモル比は、 $Ti(OH)_4$ の代わりに Ti アルコキシドなどの有機チタン化合物を用いる場合の有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比よりも高くなる。有機アンモニウム化合物/ $Ti(OH)_4$ のモル比が 0.50 未満 0.40 以上では、完全に透明な TiO_2 ゾルを得るための時間がかかり過ぎて実用的でない。また、有機アンモニウム化合物/ $Ti(OH)_4$ のモル比が 0.40 未満では、加水分解反応の加熱処理時間を長くかけても完全に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得ることが不可能で、半透明な光触媒用の TiO_2 ゾルしか得られなかった。以上の結果から、加水分解反応触媒の必要量は有機アンモニウム

【0011】この発明に用いられる有機Ti化合物としては、一般的なTi(OR)₄（Rはアルキル基を表し、C_nH_{2n+1}で示される）アルコキシドが挙げられ、Ti(OMe)₄（OMeはメトキシ基を表す）、Ti(OEt)₄（OEtはエトキシ基を表す）、Ti(OPrⁿ)₄（OPrⁿはノルマルプロポキシ基を表す）、Ti(OPrⁱ)₄（OPrⁱはイソプロポキシ基を表す）、Ti(OBuⁿ)₄（OBuⁿはノルマルブトキシ基を表す）、Ti(OBu^{2°})₄（OBu^{2°}は第2級ブトキシ基を表す）、Ti(OBu^{3°})₄（OBu^{3°}は第3級ブトキシ基を表す）等が挙げられる。

【発明の実施の形態】（実施例１） $Ti(OR^i)_4$ 、
 $\{OR^i$ はイソプロポキシ基を表す $\}$ 、 C_3H_7O
 H 、 H 、 O および (Me) 、 NOH $\{Me$ はメチル基を

50

表す)を表1に示す比率になるように正確に各々を分取して丸底フラスコに入れ、高速攪拌を行い加水分解反応を室温で実施して、 TiO_2 ゾルを生成した。加水分解反応後、 $100^\circ C$ に加温されたオイルバスに加水分解生成物(TiO_2 ゾル)を含む丸底フラスコをセットして

加熱処理を行った。表2には、加水分解後および加熱処理後の TiO_2 ゾルの状態を示す。

【0017】

【表1】

試料番号	各成分のモル比			
	$Ti(OPr)_4$	C_3H_7OH	H_2O	$(Me)_4NOH$
1	1.00	2.00	160	1.00
2	1.00	2.00	160	0.75
3	1.00	2.00	160	0.50
4	1.00	2.00	160	0.46
5	1.00	2.00	160	0.45
6	1.00	2.00	160	0.25
7	1.00	2.00	160	0.20

【0018】

【表2】

試料番号	TiO_2 ゾルの状態	
	加水分解後	加熱処理後
1	透明	透明
2	透明	透明
3	透明	透明
4	透明	透明
5	半透明	透明(20分後)
6	不透明	透明(4.5時間後)
7	不透明	半透明(10時間後)

【0019】表1および表2に示す実験結果を見てわかるように、有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が0.45~0.46の所に、加水分解反応で生成された TiO_2 ゾルの透明・半透明になる点が存在することが明らかになった。また、加熱処理後の TiO_2 ゾルの透明・半透明になる点が、有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比で0.25~0.20の所に存在することも明らかになった。

【0020】(実験例2)次に、 $Ti(OH)_4-(Me)_4NOH$ 系についても加熱加水分解反応後に得られる TiO_2 ゾルの透明・半透明に与える有機アンモニウム化合物/ $Ti(OH)_4$ のモル比の影響を見る実験を行った。この実験では、まず、 $TiCl_4$ に NH_4OH を加えて溶液のpHを8にして $Ti(OH)_4$ の沈澱を合成した。そして、得られた $Ti(OH)_4$ の沈澱を純水で繰り返して洗浄し Cl^- を除いた。それから、精製した $Ti(OH)_4$ の沈澱、 H_2O および $(Me)_4NOH$ {Meはメチル基を表す}を表3に示す比率になるように丸底フラスコに入れ、丸底フラスコを $100^\circ C$ に

加温したオイルバスにセットして加熱加水分解反応を行って、 TiO_2 ゾルを得た。得られた TiO_2 ゾルの状態を表4に示す。

【0021】

【表3】

試料番号	各成分のモル比		
	$Ti(OH)_4$	H_2O	$(Me)_4NOH$
11	1.00	85.0	1.00
12	1.00	85.0	0.75
13	1.00	85.0	0.50
14	1.00	85.0	0.45
15	1.00	85.0	0.40

【0022】

【表4】

試料番号	加熱処理後の TiO_2 ゾルの状態
11	透明(20分後)
12	透明(1.5時間後)
13	透明(5時間後)
14	半透明(10時間後)
15	不透明(10時間後)

【0023】表3および表4に示す実験結果を見てわかるように、有機アンモニウム化合物/ $Ti(OH)_4$ のモル比が0.50~0.45の所に、加熱加水分解反応後の TiO_2 ゾルの透明・半透明になる点が存在することが明らかになった。また、有機アンモニウム化合物/ $Ti(OH)_4$ のモル比が0.45以下になると、10時間加熱加水分解反応を行っても、得られる TiO_2 ゾルは依然として不透明であって、実際には使用不可能な

光触媒用の TiO_2 ゾルしか得られない。

【0024】(比較例1) 出発原料として標準光触媒であるp-25(日本エアロジル社製)の TiO_2 粉末を純水に3wt%になるように加え、さらに、 $(Me)_4NOH$ {Meはメチル基を表す}を $(Me)_4NOH/TiO_2$ のモル比が1.00になるように加えて、実施例2と同じく100℃で加熱処理を行って、 TiO_2 ゾルを得た。その結果を表5に示す。

【0025】

【表5】

加熱処理時間(時間)	TiO_2 ゾルの状態
2	不透明
5	不透明
10	不透明
15	不透明

【0026】表5に示す実験結果を見てわかるように、この発明の方法では容易に透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得ることが可能な条件でも、従来(比較例1)の方

法においては、15時間の加熱分散処理を実施しても、

全く不透明な状態になっており、透明な光触媒用の TiO_2 ゾルを得ることが不可能であることが明白になった。

【0027】(実施例3) $Ti(OPr^i)_4$ 、 $\{OPr^i\}$ はイソプロポキシ基を表す}と $Al(OPr^i)_3$ を Al/Ti のモル比が0.00200/1.000の比率で混合した混合アルコキシド溶液に $MeOC_2H_4OH$ {MeOはメトキシ基を表す}を加えて115℃で反応を行い、アルコール交換反応で生成する C_3H_7OH を蒸留で留去して、複合アルコキシド溶液を得た。得られた複合アルコキシド、 C_3H_7OH 、 H_2O および $(Me)_4NOH$ {Meはメチル基を表す}を表6に示す比率になるように正確に各々を分取して丸底フラスコに入れ、高速攪拌を行い加水分解反応を室温で実施して、 TiO_2 ゾルを生成した。加水分解反応後、100℃に加温されたオイルバスに加水分解生成物(TiO_2 ゾル)を含む丸底フラスコをセットして加熱処理を行った。表7には、加水分解後および加熱処理後の TiO_2 ゾルの状態を示す。

【0028】

【表6】

試料番号	各成分のモル比			
	複合アルコキシド	C_3H_7OH	H_2O	$(Me)_4NOH$
21	1.00	2.00	160	1.00
22	1.00	2.00	160	0.75
23	1.00	2.00	160	0.50
24	1.00	2.00	160	0.46
25	1.00	2.00	160	0.45
26	1.00	2.00	160	0.25
27	1.00	2.00	160	0.20

【0029】

【表7】

試料番号	TiO_2 ゾルの状態	
	加水分解後	加熱処理後
21	透明	透明
22	透明	透明
23	透明	透明
24	透明	透明
25	半透明	透明(20分後)
26	不透明	透明(4.5時間後)
27	不透明	半透明(10時間後)

【0030】表6および表7に示す実験結果を見てわかるように、有機アンモニウム化合物/複合アルコキシドのモル比が0.45~0.46の所に、加水分解反応で

生成された TiO_2 ゾルの透明・半透明になる点が存在することが明らかになった。また、加熱処理後の TiO_2 ゾルの透明・半透明になる点が、有機アンモニウム化合物/複合アルコキシドのモル比で0.25~0.20の所に存在することも明らかになった。

【0031】(比較例2) 出発原料として実施例3と同じ比率を有する組成になるように、 $TiCl_4$ および $AlCl_3$ の混合水溶液に $NaOH$ を加えてpHを8にして $Ti(OH)_4$ および $Al(OH)_3$ の混合沈澱を合成し、得られた混合沈澱を純水で繰り返し洗浄してから粉末を精製した。精製した粉末を500℃で2時間仮焼を行い、 Al をドーブした TiO_2 粉末を得た。得られた粉体をサンドミルで粉碎を行い微粉末とした。粉碎仮焼粉末を純水に3wt%になるように加え、さらに、 $(Me)_4NOH$ {Meはメチル基を表す}を $(Me)_4NOH/TiO_2$ のモル比が1.00になるように加えて、実施例3と同じく100℃で加熱処理を行って、

TiO₂ ゾルを得た。その結果を表 8 に示す。この場合、Ti、Al が存在しているだけで置換固溶という点に関しては無視した実験をしている。

【0032】

【表 8】

加熱処理時間 (時間)	TiO ₂ ゾルの状態
2	不透明
5	不透明
10	不透明
15	不透明

【0033】表 8 に示す実験結果を見てわかるように、この発明の方法では容易に透明な光触媒用の TiO₂ ゾ

ルを得ることが可能な条件でも、従来 (比較例 2) の方法においては、15 時間の加熱分散処理を実施しても、全く不透明な状態になっており、透明な光触媒用の TiO₂ ゾルを得ることが不可能であることが明白になった。

【0034】

【発明の効果】この発明によれば、下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能な TiO₂ 透明ゾルを製造することができる。また、この発明によれば、下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能で、かつ、アルミニウム化合物が均一かつ十分に TiO₂ 結晶のチタン席に置換固溶した TiO₂ 透明ゾルを製造することができる。